

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 39/10

C07C 37/70 C07D311/60



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02139219.6

[43] 公开日 2003 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 1421426A

[22] 申请日 2002.10.30 [21] 申请号 02139219.6

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 彭友华

[71] 申请人 湖北省化学研究院

地址 430074 湖北省武汉市关山路 30 号

[72] 发明人 袁 华 徐小军 容如滨 曹海田
喻宗沅 成春喜

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种制备高儿茶素、低咖啡因含量
茶多酚的新方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备高儿茶素含量、低咖啡因含量茶多酚的新方法。首次将植物提取过程中传统的醇沉法及醇沉加活性炭共沉淀法应用于茶多酚的提取制备，同时首次采用复合溶剂脱除茶多酚水溶液中的咖啡因，从而提出了一种医药保健用茶多酚的提取制备新方法，经本方法得到的茶多酚含量 $\geq 95\%$ ，其中儿茶素含量 $\geq 70\%$ ，EGCG 含量 $\geq 45\%$ ，咖啡因含量 $\leq 0.5\%$ 。该方法工艺条件简单，提取率高，产品质量稳定，操作简单，投资省，经济效益显著。

1. 一种制备高儿茶素、低咖啡因含量茶多酚的新方法，其特征工艺路线或步骤是：将茶末用热水浸提过滤浓缩后，醇沉脱色去杂，二次过滤浓缩，复合溶剂脱咖啡因，萃取浓缩干燥得终产品。
2. 如权利要求 1 所述的醇沉脱色去杂，其特征是利用醇沉或醇沉加活性炭共沉淀去除茶浸提浓缩液中的叶绿素、茶多糖、氨基酸、纤维素等杂质。
3. 如权利要求 1 所述的复合溶剂脱咖啡因，其特征是利用复合溶剂二氯甲烷和乙醇、二氯甲烷和丙酮、三氯甲烷和乙醇、三氯甲烷和丙酮的四组双组分溶剂分别脱除茶多酚中的咖啡因。

一种制备高儿茶素、低咖啡因含量茶多酚的新方法

技术领域

本发明涉及一种从茶叶中提取茶多酚的新方法，特别是指制备高儿茶素含量、低咖啡因含量的医药保健级茶多酚的新方法。

背景技术

茶多酚（Tea polyphenols）是一种从茶叶中提取的天然食品添加剂和医药保健品。作为天然食品添加剂，茶多酚主要用于食品保鲜、保质、防腐，保持食品原有色香味，消除食品异味，其抗氧化性能高于一般常用化学合成抗氧剂，且安全无毒副作用。茶多酚应用在医药保健品中，可有效清除人体自由基，激活机体内抗氧化物歧化酶活性，抑制脂质过氧化，从而具有抗癌、防癌、抗衰老、降血脂、降血压、降血糖、抑菌杀菌等显著功效。因此茶多酚在食品加工、日化、医药保健等领域应用前景广阔。

我国是一个茶叶种植加工大国，种植面积达 1500 万亩，产量达 50 万吨，其中茶叶生产加工过程中的废弃茶末、茶灰及修剪叶和粗茶约有 5 万吨左右，从中提取附加值较高的茶多酚是一条变废为宝，增加茶农收入，提高经济效益的有效途径。国内目前生产加工茶多酚的企业有 30 余家，但大多由于工艺水平及产品档次低，不能达到质量要求越来越高的医药保健用茶多酚的要求。作为医药保健用茶多酚

除重金属离子限制外，要求茶多酚含量 $\geq 95\%$ ，儿茶素含量 $\geq 65\%$ ，EGCG 含量 $\geq 45\%$ ，咖啡因含量 $\leq 0.5\%$ 。

茶多酚的制备提取方法主要有水或有机溶剂浸提法、离子沉淀法、柱分离法、超临界萃取法四种。离子沉淀法因要引入金属离子和酸、碱后处理不利于工业化生产；柱分离法工艺条件及产品质量难于控制且收率较低；超临界萃取茶多酚须引入夹带剂且投资规模较大、操作技术要求高。这三种方法最后都不可避免地要引入有机溶剂进行后处理，因此直接溶剂浸提法是目前茶多酚工业化生产的主要方法。

发明内容

本发明的特点在于克服传统溶剂萃取法的不足，采用新的醇沉去杂、复合溶剂脱咖啡因分离技术，制备高儿茶素含量（ $\geq 70\%$ ），低咖啡因含量（ $\leq 0.5\%$ ）的茶多酚。

实现本发明的技术方案包括以下三个方面：

一、茶多酚的提取工艺路线

绿茶末用水浸提后过滤浓缩，浓缩液加乙醇、活性炭沉降脱色，过滤，滤液用复合溶剂脱出咖啡因，母液用溶剂萃取，浓缩脱除溶剂后喷雾干燥得产品。

附图说明

图 1 是茶多酚的提取工艺路线。

二、醇沉脱色去杂工艺

茶叶水浸提物中含大量茶多糖、叶绿素、氨基酸、纤维素等杂质，需要除去。一般工业去除方法有二种：一是冷冻法，即将浓缩液冷却

到 0~5°C 静置沉降，该方法耗能耗时。二是添加絮凝剂法，选择不与茶多酚反应的絮凝剂（如壳聚糖）来沉降大部份杂质。这两种方法均不能有效脱除上述杂质。醇沉法是植物提取分离技术中的传统方法，本发明首次将醇沉法引入茶多酚的提取分离过程，为改善产品颜色可加入活性炭共沉淀脱色。

醇的种类：甲醇、含量 70% 以上的乙醇、无水乙醇

活性炭：粉状、粒状的中性或弱酸性活性炭

醇的用量（体积比）：醇：浓缩液=0.5~2

活性炭用量（重量比）：活性炭：浓缩液=1%~10%

推荐使用的工艺条件如下：

| | |
|-------|----|
| 浓缩液 | 1 |
| 95%乙醇 | 1 |
| 活性炭 | 2% |

三、复合溶剂脱咖啡因工艺

作为医药保健原料用茶多酚要求尽量脱除其中的咖啡因，传统的脱咖啡因方法是用卤代烷（如三氯甲烷、二氯甲烷）等溶剂进行多次洗脱，由于咖啡因在一些有机溶剂及水中都有良好的溶解性，因此用单一有机溶剂很难将茶多酚水溶液中的咖啡因脱除到 3% 以下，脱除到 1% 以下更困难。

本发明首次使用复合溶剂脱除茶多酚中的咖啡因，即使用双组份有机溶剂脱咖啡因。利用茶多酚、咖啡因在有机溶剂和水中溶解度的不同达到有效地从茶多酚水溶液中分离咖啡因的目的。采用本方法可

将茶多酚中咖啡因的含量降低到 0.5% 以下。

本发明涉及的复合溶剂体系为：

1. 二氯甲烷+乙醇
2. 二氯甲烷+丙酮
3. 三氯甲烷+乙醇
4. 三氯甲烷+丙酮

其中乙醇用量为卤代烷用量的 5~20% (体积比)，其中乙醇含量要求 $\geq 80\%$ ，丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷均为含量 $\geq 98\%$ 的工业级。

具体实施方式

实施例 1

取 50g 茶末用 80ml 水在 70°C 浸提二次，合并滤液，浓缩，加入 95% 乙醇 50ml 和 1g 活性炭，搅拌后静置，过滤，滤液蒸除乙醇后加入 3 \times 60ml 二氯甲烷和 95% 乙醇混合液 (体积比 5:1) 洗涤，合并水相，用乙酸乙酯萃取茶多酚，浓缩干燥得浅黄色晶状茶多酚 5.4g。

分析结果如下：

| 项目 | 茶多酚 | 儿茶素 | EGCG | 咖啡因 |
|----|--------|--------|--------|-------|
| 含量 | 98.56% | 78.42% | 55.76% | 0.23% |

实施例 2

取 50g 茶末用 100ml 水在 80°C 浸提二次，合并滤液，浓缩，加入 90% 乙醇 60ml 和 2g 活性炭，搅拌后静置，过滤，滤液蒸除乙醇

后加入 $3 \times 70\text{ml}$ 二氯甲烷和丙酮混合液（体积比 10：1）洗涤，合并水相，用乙酸乙酯萃取茶多酚，浓缩干燥得浅黄色晶状茶多酚 4.8g。

分析结果如下：

| 项 目 | 茶多酚 | 儿茶素 | EGCG | 咖啡因 |
|-----|--------|--------|--------|-------|
| 含量 | 99.82% | 80.12% | 50.24% | 0.28% |

实施例 3

取 50g 茶末用 90ml 水在 85°C 浸提二次，合并滤液，浓缩，用 95% 乙醇 60ml 沉淀去杂，滤液浓缩后用 $3 \times 60\text{ml}$ 三氯甲烷和 90% 乙醇混合液（体积比 6：1）洗涤，合并水相，用乙酸乙酯萃取茶多酚，浓缩干燥得淡黄色晶状茶多酚 5.6g。分析结果如下：

| 项 目 | 茶多酚 | 儿茶素 | EGCG | 咖啡因 |
|-----|--------|--------|--------|-------|
| 含量 | 96.76% | 78.60% | 46.56% | 0.35% |

实施例 4

取 50g 茶末用 $2 \times 100\text{ml}$ 水在 80°C 浸提二次，合并滤液，浓缩，用 90% 乙醇 80ml 沉淀去杂，滤液浓缩后用 $3 \times 60\text{ml}$ 三氯甲烷和丙酮混合液（体积比 12：1）洗涤，合并水相，用乙酸乙酯萃取茶多酚，浓缩干燥得淡黄色晶状茶多酚 5.2g。分析结果如下：

| 项 目 | 茶多酚 | 儿茶素 | EGCG | 咖啡因 |
|-----|--------|--------|--------|-------|
| 含量 | 97.46% | 74.64% | 54.26% | 0.25% |

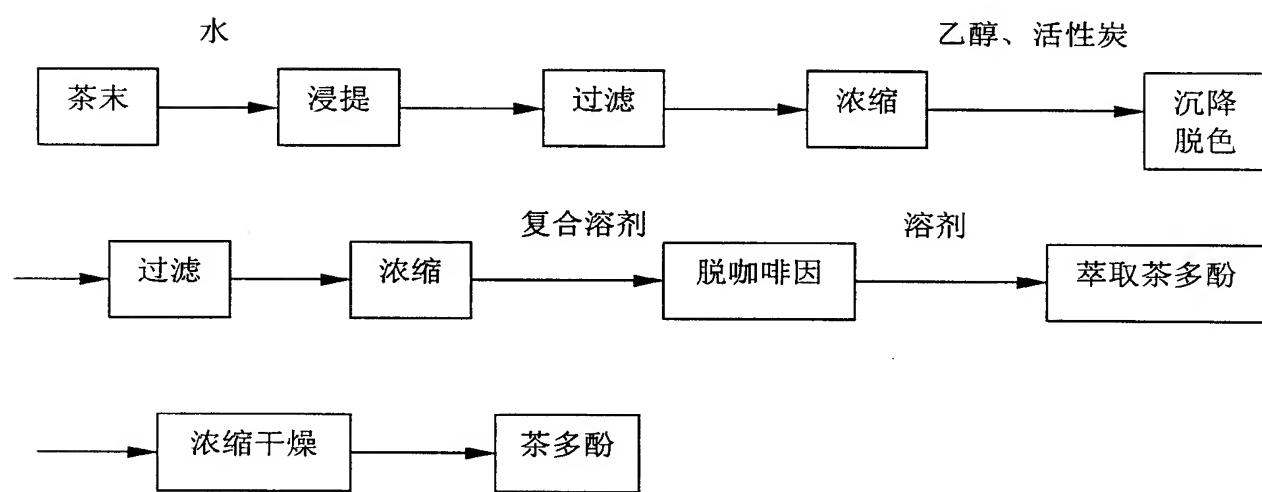


图 1